ZUR KENNTNISS

DER

PHTALALDEHYDSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

OTTO ALLENDORFF

AUS GROSS-SALZE.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1892.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarbeit

gewidmet.

Von denjenigen Verbindungen, welche als Oxydationsproducte des Phtalalkohols,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH, \end{matrix}$$

(o-Tolylenalkohols) aufgefasst werden können, waren bis zum Jahre 1886 die den folgenden Formeln entsprechenden bekannt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ CH_2OH; \end{matrix} \qquad C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CH_2OH; \end{matrix}$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Es fehlte demnach ein interessantes Glied dieser Reihe, die o-Aldehydobenzoesäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ HCO. \end{matrix}$

Zwar hatte schon Hessert geglaubt[1], die Phtalaldehydsäure gefunden zu haben, als er Phtalaldehyd,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHO \\ CHO, \end{matrix}$$

in kochender Natronlauge löste und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuerte; doch erwies sich[2] dieses Product als Benzolorthoalkoholsäure,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CH_2HO, \end{matrix}$$

---

[1] Ber. d. D. chem. G. X, 1445.

[2] Ber. d. D. chem. G. XI, 237.

welche beim Kochen mit Wasser in ihr laktidähnliches Anhydrid, das Phtalid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>O,$$ überging.

Dagegen erhielten Colson und Gautier[1] die Phtalaldehydsäure, als sie Pentachlor-o-Xylol,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_3\\CHCl_2,\end{matrix}$$

zwölf Stunden mit Wasser kochten. Die entstandene Säure, welche nach folgender Formel sich bildet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl_3\\CHCl_2\end{matrix}+3H_2O=C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}+5HCl,$$

wurde von Zeit zu Zeit neutralisirt.

Nachdem alles Chlorid verschwunden, wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Aether extrahirt, und der von diesem aufgenommene Körper aus Wasser umkrystallisirt.

Gleichzeitig mit Colson und Gautier gelang es auch Racine[2], die Phtalaldehydsäure darzustellen.

Er leitete zu dem Zwecke die berechnete Menge Brom (2 Atome) mit Hülfe eines Kohlensäurestromes in auf 130—150° erhitztes Phtalid. Das erhaltene α-Monobromphtalid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CHBr\end{matrix}>O,$$

kochte er mit Wasser und erhielt so die o-Aldehydobenzoesäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CHBr\end{matrix}>O+HOH=C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}+HBr.$$

Eine weitere, für die Darstellung grösserer Mengen sich weniger eignende Bildungsweise fanden Gabriel und Weise.[3] Sie behandelten nämlich o-Cyanbenzalchlorid,

---

[1] Compt. rend. 192, 689—692.

[2] Ber. d. D. chem. G. XIX, 778. Liebig's Ann. d. Chem., 239, 78. Compt. rend. 102, 689.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. XX, 3197.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CHCl_2\end{matrix},$$

zwei Stunden lang bei 170° mit rauchender Salzsäure. Die klare Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der verbliebene Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen, darauf in Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Die ausfallende krystallinische Säure war Phtalaldehydsäure.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, das die Phtalaldehydsäure, wie Ehrlich[1] angiebt, auch bei der Oxydation von o-Zimmtcarbonsäure entsteht.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH=CH-COOH\end{matrix}+2O$$

$$=C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}+2CO_2+H_2O.$$

Die Phtalaldehydsäure ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in viereckigen Blättchen, die dem klino-rhombischen System angehören. Sie schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei der Destillation. Ihre Lösungen besitzen stark saure Reaction und neutralisiren nach Colson und Gautier genau ein Molekül Alkali. Die Säure reducirt ammoniakalisches Silbernitrat in der Wärme. Die Zusammensetzung der Salze zeigt, dass sie einbasisch ist. Sie bildet mit Alkohol direct Aether, ohne Einleiten von Chlorwasserstoff. Dabei bleiben die aldehydischen Eigenschaften der Säure bestehen.

Hydroxylamin in wässriger Lösung und Anilin wirken in der Art auf Phtalaldehydsäure, dass in beiden Fällen nur die Aldehydgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird, und der Säurecharakter der neuen Verbindung erhalten bleibt.

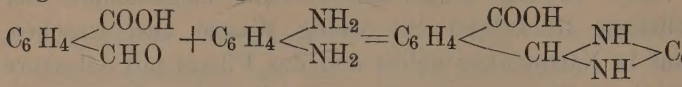
Eine fernere Mittheilung über das Verhalten der Phtalaldehydsäure enthält die Arbeit von A. Bistrzycki[2]

---

[1] Monatshefte f. Chem. X, 574.

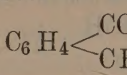
[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1042.

über die Einwirkung von o-Diaminen auf diese Säure. Darnach sind die entstehenden Condensationsproducte Säuren und zwar Amidincarbonsäuren, deren Bildung nach folgender Gleichung vor sich geht:

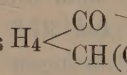


Schliesslich haben noch Guido Goldschmidt und Leo Egger[1], A. Landriset[2] und mit letzterem zusammen C. Graebe[3] die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

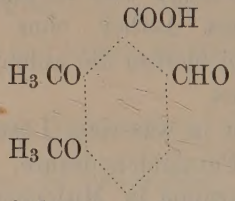
Es war nun vorauszusehen, dass die Phtalaldehydsäure nicht blos entsprechend der Formel



welche ihr nach den bisher erwähnten Reactionen zukommt, reagiren könnte, sondern auch nach der desmotropen Form



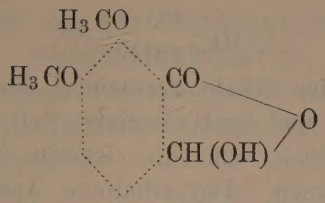
ganz ähnlich, wie das Liebermann[4] und später Bistrzycki[5] bei der Opiansäure, einer dimethoxylierten Phtalaldehydsäure, bereits nachgewiesen haben. Letztere reagirt in den meisten Fällen entsprechend der Formel:



in einigen Reactionen indessen auch nach der Formel:

---

[1] Monatsheft f. Chem. XII, 61 (1891).
[2] Liebigs Ann. d. Chem. 242, 219 (1887).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 2296 (1891).
[4] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2284.
[5] Ber. d. D. chem. Ges. XXI. 2521.

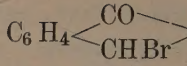


In der Hoffnung, bei der Phtalaldehydsäure ein analoges Verhalten zu finden, sowie auch um einige nicht genügend aufgeklärte Angaben inbetreff der Einwirkung von Hydroxylamin auf diese Säure zu prüfen, habe ich auf Veranlassung des Herrn A. Bistrzycki die Phtalaldehydsäure einer näheren Untersuchung unterworfen. Zur Darstellung der Säure selbst bediente ich mich der Methode Racine's, als der bequemsten und expeditivsten.

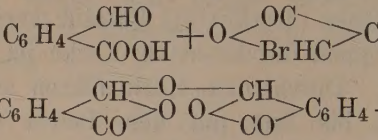
Darstellung der Phtalaldehydsäure.

100 g trockenes (destillirtes) Phtalid werden in einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Korke im Oelbade auf 140° erwärmt. Durch den Kork führen zwei Röhren; die eine reicht bis fast auf den Boden des Kolbens und dient zum Einleiten des Broms, die andere, etwa ½ m lange, oben gebogene Röhre dient zum Abführen des Bromwasserstoffs und zur Condensation etwaig mitgerissener Substanz. In einem zweiten Kölbchen befindet sich die zwei Atomen entsprechende, genau abgewogene Menge Brom (119 g), welches man vorher, um es vollständig zu trocknen, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt hat. Ein langsamer Strom von gut getrockneter Kohlensäure geht nun durch das Brom hindurch und führt dieses in das flüssige Phtalid. Die Apparate und Reagentien müssen durchaus trocken sein, da sich sonst Phtalsäure zurückbildet. Das Brom wird vom Phtalid vollständig zurückgehalten.

Nachdem alles Brom eingeleitet, erwärmt man noch eine halbe Stunde im Kohlensäurestrome. Das so erhaltene α-Monobromphtalid,



giesst man in eine Schale, zerkleinert nach dem Erkalten die harte Masse und lässt sie einige Zeit über Natronkalk im Vacuum stehen, um die letzten Theilchen freien Broms zu entfernen. Die erhaltene Ausbeute entspricht beinahe der theoretischen. Das Bromphtalid wird darauf mit der fünffachen Menge Wassers im Kolben erwärmt, bis es nach und nach in Lösung geht. In der Lösung ist jetzt Phtalaldehydsäure vorhanden. Ein geringer Theil des Bromphtalids löst sich nicht und verwandelt sich sogar in eine feste Substanz, es ist dies das von Racine untersuchte Oxydiphtalyl, welches aus einem Molekül Bromphtalid und einem Molekül Phtalaldehydsäure unter Abscheidung von Bromwasserstoff sich in der Weise bildet, wie es die folgende Gleichung veranschaulicht:

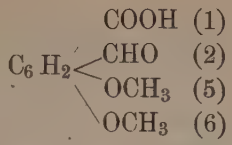


Man filtrirt dieses Oxydiphtalyl ab und schüttelt nach dem Erkalten die Lösung mit Aether aus. Zur vollständigen Reinigung der Phtalaldehydsäure, welche in Spuren noch unverändertes Phtalid enthält, löst man nach dem Abdampfen des Aethers die Masse in kohlensaurem Natron, filtrirt und zieht aus dem angesäuerten Filtrat die Säure nochmals mit Aether aus. Die Ausbeute ist eine gute.

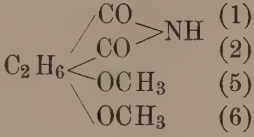
Die so erhaltene Säure wurde zunächst in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin, $OHNH_2$, untersucht.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalaldehydsäure.

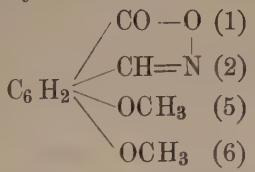
Bezüglich dieser Reaction gehen die Beobachtungen Racine's[1] an der Phtalaldehydsäure und Liebermann's[2] an der Opiansäure,



welche als eine der am leichtesten darstellbaren o-Aldehydokarbonsäuren betrachtet werden kann, auseinander. Liebermann gelangte nämlich, indem er eine alkoholische Lösung von Opiansäure mit Hydroxylamin kochte, zum Hemipinimid:



er bekam jedoch, als er auf eine alkoholische Lösung von Opiansäure Hydroxylamin bei Zimmertemperatur wirken liess, ein vom Hemipinimid durchaus verschiedenes Isomeres, das Opiansäureoximanhydrid:



Dagegen erhielt Racine, indem er wässerige Lösungen von Phtalaldehydsäure und Hydroxylamin bei Zimmertemperatur auf einander einwirken liess, die Benzaldoximorthocarbonsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CH=N-OH}$, welche noch ein Molekül Wasser mehr enthält, als das dem Hemipimid entsprechende Phtalimid. Diese Verbindung ist eine einbasische Säure und bildet gut charakterisirte Salze.

[1] Liebig's Ann. d. Chem. 239, 81.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2275 und 2923.

Erhitzt man sie, so zersetzt sie sich, indem sie Wasser abspaltet und in Phtalimid übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH=NOH\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH+H_2O.$$

Das Opiansäureoximanhydrid Liebermann's ist insofern eine sehr interessante Verbindung, als sie sich beim Schmelzen in das isomere Hemipinimid umlagert, und zwar unter höchst bemerkenswerthen Erscheinungen, welche die grosse bei der Umlagerung frei werdende Energie kennzeichnen. Liebermann, welcher den Vorgang zuerst beobachtete und erschöpfend verfolgte, berichtet darüber:

„Erhitzt man die Substanz langsam, so schmilzt sie bei 114—115°; erhitzt man sie dagegen schnell, so liegt der Schmelzpunkt etwas höher, doch tritt dabei eine von Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein, welche so heftig ist, dass die Masse momentan ins Sieden geräth. Bei Anwendung von nur 2 g Substanz schnellte das in die schmelzende Masse eintauchende Thermometer, während die Temperatur des Bades nicht über 120° stieg, plötzlich von 117° auf 260°. Die geschmolzene Masse erstarrte dann sofort zu gelben Krystallen, die sich als bei 227—229° schmelzendes Hemipinimid[1] erwiesen."

Es fehlte also nach den Untersuchungen von Liebermann und Racine in der Hemipinreihe die Oximsäure, in der Phtalylreihe die Form des Oximanhydrids. Da jedoch jene später von W. H. Perkin junior, wie er gelegentlich einer Untersuchung über Berberin mittheilt[2],

[1] Liebermann, Smp. 228—230°. Bericht d. D.chem. Ges. XIX. 2278.

[2] Während ich bei der Anwendung der Modification Racine's, kalte, wässrige Lösungen von Phtalaldehydsäure und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken zu lassen, die erwartete Oximsäure als Condensationsproduct zwischen Opiansäure und Hydroxylamin nicht erhielt, vielmehr jedesmal, wie die Analyse und die Eigenschaften ergaben, Opianoximsäureanhydrid, ist es in der That

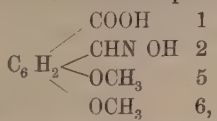
dargestellt wurde, so war demnach nur noch das Oximanhydrid in der Phtalylreihe aufzufinden.

Ich habe nun versucht, diese Lücke auszufüllen, und es ist mir thatsächlich gelungen, das Oximanhydrid in der Phtalylreihe zu erhalten.

Benzaldoximonthocarbonsäureanhydrid.

Der Unterschied zwischen Liebermann's und Racine's Verfahren besteht in der Anwendung des Alkohols bei Liebermann's gegenüber der des Wassers bei Racine's Versuchen. Ich ging nun von dem Gedanken aus, dass der Alkohol möglicher Weise wasserentziehend gewirkt habe, und behandelte Phtalaldehydsäure und Hydroxylamin in alkoholischen Lösungen. Zu dem Zwecke löste ich 4 g Phtalaldehydsäure in 12 g 80 procentigem Alkohol und setzte 2,2 g salzsaures Hydroxylamin hinzu. Nach öfterem Umschütteln des Kölbchens hatte sich das Hydroxylamin gelöst und es schieden sich bald aus der durch einen Wasserstrahl abgekühlten Lösung weisse Krystalle ab, deren Menge nach mehrstündigem Stehen nicht mehr zunahm. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Analyse wurden sie aus 50° warmem Benzol umkrystallisirt und im Luftpumpenexsiccator über Paraffin bis zum constanten Gewicht getrocknet.

W. H. Perkin junior, wie er es im Journal of the Chem. Soc. 57, 1069 mittheilt, gelungen, die erwartete Opianoximsäure,



zu erhalten, indem er Opiansäure und Hydroxylamin in alkalischen Lösungen bei Zimmertemperatur auf einander wirken liess. Die Säure schmilzt bei 82—83°. Sie geht beim Kochen der wässrigen Lösung in das Opiansäureoximanhydrid Liebermann's über. Erhitzt man die Substanz, so lagert sie sich, analog der Benzaldoximorthocarbonsäure, in Hemipinimid um.

0,2000 g Substanz gaben 0,4795 g Kohlendioxyd und 0,0690 g Wasser; 0,216 g gaben 18,4 ccm Stickstoff bei 25° und 758,6 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_5NO_2$:
C	65,39	—	65,31 p. Ct.
H	3,83	—	3,40 „
N	—	9,54.	9,52 „

Die Verbindung ist also unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden und offenbar das bisher unbekannte, dem Opiansäureoximanhydrid Liebermann's analog zu constituirende Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid. Die Reaction ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} + H_2NOH\cdot HCl$$

$$= 2H_2O + HCl + C_6H_4\begin{cases}CO-O\\ \quad\ |\\CH=N.\end{cases}$$

Während bei Racine's Versuchen sich nur ein Molekül Wasser ausscheidet und das entstandene Condensationsproduct eine wohl charakterisirte Säure ist, resultirt hier ein Anhydrid unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser. Dies bestätigte auch eine directe Wasserbestimmung, die folgendermassen ausgeführt wurde:

Eine Peligot'sche Röhre, deren eine Oeffnung an ein gewogenes Chlorcalciumrohr anschliesst, wurde vor dem Versuch durch Durchleiten von getrockneter Luft hinreichend von Feuchtigkeit befreit. Darauf wurden 0,2622 g Substanz in die andere Oeffnung eingefüllt und diese gut verschlossen. Der die Substanz enthaltende Apparat wurde darauf in ein auf 125° erwärmtes Oelbad getaucht. Nach der sofort auftretenden Reaction wurde nochmals trockene Luft durch den Apparat gejagt. Wäre nun das von mir erhaltene Condensationsproduct die Benzaldoximorthocarbonsäure Racine's gewesen, so hätte

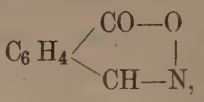
das Chlorcalciumrohr um 0,029 g zunehmen müssen. Doch ergab sich nur ein Mehrgewicht von 0,0017 g, welches dadurch entstanden ist, dass bei der plötzlichen Reaction einige Krystalle in die Oeffnung des Chlorcalciumrohrs geschleudert wurden. Diese Gewichtsdifferenzen auf Procente in Wasser umgerechnet, ergeben bei obigem Versuch 0,07 % gegen 10,91 % bei der Zersetzung der Säure Racine's.

Das Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid scheidet sich aus Benzol in Form kleiner, glänzend weisser Krystalle aus. Die Verbindung ist keine Säure, denn sie löst sich nicht sogleich und später nur unter Zersetzung in kalter Sodalösung; in kaltem Wasser ist das Anhydrid unlöslich, dagegen ist es leicht löslich in absolutem Alkohol, in Benzol und Aceton. Es reagirt in diesen Lösungen schwach sauer. Beim Schmelzen verhält sich die Substanz genau ebenso charakteristisch, wie es Liebermann für das Opiansäureoximanhydrid angiebt.

Erhitzt man nämlich die Substanz schnell auf 120°, indem man eine im Reagensglase befindliche Probe in ein auf 120° erhitztes Oelbad taucht, so lagert sich das Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid bei dieser Temperatur mit solcher Heftigkeit in das isomere Phtalimid um, dass es in's Sieden geräth. Diese Umlagerung ist auch hier von einer derartigen Temperaturerhöhung begleitet, dass bei nur 0,15 g Substanz und der Oelbadtemperatur von 120° das in die Substanz eingesenkte Thermometer plötzlich bis auf 215° in die Höhe schnellt. Bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz im Capillarrohr erweist sich der Vorgang noch etwas complicirter. Die Substanz schmilzt dann nämlich bei 187°, wird aber darauf wieder fest und schmilzt nun abermals erst bei 225—228°, dem Schmelzpunkt des Phtalimids[1]. Diese eigenthümlichen Ver-

[1] Nach Michael (226—227°), Biedermann giebt 228—229°, Cohn 238°, Liebermann 232° an.

hältnisse beim Erhitzen der Substanz können in folgender Weise erklärt werden: Das zuerst gebildete Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid,



geht bei 120° in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 187° über. Allein auch diese Verbindung ist nicht beständig, sondern verwandelt sich bei erhöhter Temperatur in das gewöhnliche Phtalimid vom Schmelzpunkt 225—227°.

Dass sich bei schnellem Erhitzen der Substanz das oben erwähnte Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 187° nicht bilden kann, ist natürlich, da die bei der Umlagerung des Anhydrids zum Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 187° stattfindende Temperaturerhöhung das letztere sofort in Phtalimid umwandelt. Ebenso wird das Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid direct in Phtalimid übergeführt, wenn man seine stark verdünnte alkoholische Lösung längere Zeit kocht. Ueberhaupt scheinen die o-Aldehydocarbonoximsäureanhydride sich mit der Zeit freiwillig in demselben Sinne umzulagern. So hatte sich z. B. das zur Prüfung dieser Frage mir gütigst von Herrn Professor Liebermann zur Verfügung gestellte Originalpräparat des Opiansäureoximanhydrids im Verlauf mehrerer Jahre, wenn auch nur zum geringen Theile, in das isomere Hemipinimid umgelagert. Die alkoholische Lösung dieses Opiansäureoximanhydrids zeigte nämlich eine deutliche Fluorescenz, welche für das Hemipinimid charakteristisch, dem frisch bereiteten Opianoximsäureanhydrid jedoch nicht eigenthümlich ist.

In noch frappanterer Weise zeigte sich eine ähnliche Unbeständigkeit bei dem hier vorliegenden Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid. Lässt man nämlich das aus den Lösungen der berechneten Mengen Phtalaldehydsäure und salzsaurem Hydroxylamin auskrystallisirende Anhydrid

längere Zeit unter seiner Mutterlauge stehen, so löst es sich allmälig wieder auf.

Die Lösung wurde im Luftpumpenexsiccator abgedunstet, wobei freie Salzsäure entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgedampft, das hinterbleibende Product zur Reinigung in Benzol von 50 Grad gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Ligroin versetzt.

Der getrocknete Körper zeigte beim Schmelzen im Capillarrohr, ohne sich vorher zu verändern, den Schmelzpunkt des Phtalimids 226—228°.

Das Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid war also in verdünnter, alkoholischer Lösung in das isomere Phtalimid übergegangen.

Phtalimid.

Noch schneller und direct gelangt man zum Phtalimid, wenn man die alkoholischen Lösungen von 4 g Phtalaldehydsäure und 2,2 g salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit am Rückflusskühler kocht. Nach dem Abkühlen scheiden sich weisse Krystalle ab. Aus der Mutterlauge erhält man auf Zusatz von Hydroxylamin und nach nochmaligem Kochen von neuem eine grössere Menge Krystalle. Dieselben werden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 227°, haben die Eigenschaften des Phtalimids und die demselben zukommende Zusammensetzung.

0,2002 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4796 g Kohlendioxyd und 0,0658 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_5NO_2$:
C 65,30	67,31 p. Ct.
H 3,65	3,40 „

Die Reaction hat also, wie beim Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid, durch Austritt zweier Moleküle

Wasser, aber unter sofortiger Bildung von Phtalimid stattgefunden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix} + NH_2OH.HCl$$

$$= 2\ H_2O + HCl + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH \text{ Phtalimid.}$$

Orthocyanbenzoesäure.
(Isophtalimid.)

Das Zwischenproduct zwischen dem Oximanhydrid und dem Phtalimid, welches bei 187° schmolz, suchte ich zu bekommen, indem ich fein gepulvertes Oximanhydrid in kleinsten Mengen in eine im Oelbade auf 145° erhitzte Schale brachte. Berührten die Theilchen die Glaswand, so schmolzen sie langsam und erstarrten sofort. Den erhaltenen Körper kochte ich mit Benzol aus, um etwaiges unverändertes Oxymanhydrid zu entfernen, und krystallisirte ihn aus wässerigem Aceton um. Die Analyse ergab die einem Isomeren des Phtalimids zukommenden Zahlen:

0,2016 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4826 g Kohlendioxyd und 0,065 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_5NO_2$:
C 65,29	65,31 p. Ct.
H 3,58	3,40 „

Dieses neue Isomere unterscheidet sich vom Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrid durch seine fast vollkommene Unlöslichkeit in Benzol, vom Phtalimid durch seine leichtere Löslichkeit in kalter Sodalösung und stärker saure Reaction. Die Substanz schmilzt genau bei 187° und geht dann, wie schon oben beschrieben, in das Phtalimid vom Schmelzpunkt 225—227° über.

Welche Constitution diesem Körper zu geben ist, ist noch nicht sicher ermittelt. Er könnte einmal, da für das Phtalimid zwei Formeln möglich sind:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH \text{ und } C_6H_4\begin{cases}C=O\\ \quad O\\C=NH,\end{cases}$$

das zweite Phtalimid sein, dann aber steht auch nichts im Wege, ihn als Orthocyanbenzoesäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CN,\end{cases}$$

aufzufassen, vielmehr spricht die leichtere Löslichkeit in kalter Sodalösung dafür. Uebrigens ist ein mit dem obigen (vom Schmelzpunkt 187 °) anscheinend identisches Isomeres des Phtalimids von nahezu dem gleichen Schmelzpunkt (von 192 °) bereits früher einmal von Kuhara[1] aus Phtalylchlorid und wässrigem Ammoniak durch Fällen von verdünnter Salzsäure dargestellt worden; jedoch konnte er es später nicht wieder erhalten.

Da Kuhara für das Phtalylchlorid die beiden Formeln

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}C=Cl\\ \quad O\\C=O\end{cases}$$

für möglich annimmt, so entscheidet er sich auch nicht für eine bestimmte Formel des von ihm gefundenen Körpers.

Anders dagegen Auger.[2] Letzterer kam, indem er Phtalylchlorid mit wässrigem Ammoniak behandelte, zum Phtaldiamid, dem er allein die unsymmetrische Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}C=(NH_2)_2\\ \quad O\\C\quad O,\end{cases}$$

zuschreibt, da er, wie dieses ja auch Johannes Wislicenus[3] bewiesen hat, für das Phtalylchlorid nur die unsymmetrische Formel,

$$C_6H_4\begin{cases}C=Cl_2\\ \quad O\\C=O,\end{cases}$$

annimmt.

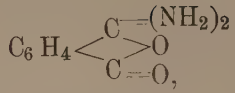
---

[1] Ann. Chem. Journal III, 26.

[2] Ann. de Chim. et. de. Physic. VI, sér. 22, 289.

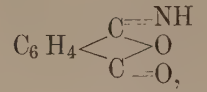
[3] Liebig's Ann. d. Chem. 242, 29.

Als er nun Phtaldiamid,

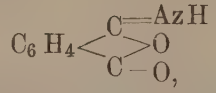


mit Salzsäure behandelte, kam er zu einer mit der des Kuhara identischen Verbindung. Der Körper schmolz zwar, sehr schnell erhitzt, bei 145°, setzte sich dann aber in Phtalimid vom Schmelzpunkt 225—228° um.

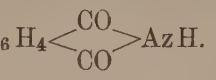
Auger legt daher dem zuerst schmelzenden Product die Formel,



bei und sagt von der bei weiterem Erhitzen der Substanz stattfindenden Umlagerung in Phtalimid: „elle a subi une transformation moleculaire et passé de la forme dissymétrique instabile,



à la forme symétrique stablie de la phtalimide,



Als ich nun den Versuch Kuhara's wiederholte, erhielt ich in der That jedesmal dessen Verbindung, wenn ich das Phtalylchlorid mit überschüssigem, 10 % Ammoniak schüttelte und die filtrirte Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzte. Der dabei ausfallende Körper besass alle Eigenschaften des oben beschriebenen Benzaldoximorthocarbonsäureanhydrids (auch dessen Schmelzpunkt 187°), sowie nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Aceton die gleiche Zusammensetzung.

0,2045 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4896 g Kohlendioxyd und 0,070 g Wasser. 0,2298 g derselben Substanz gaben 19,3 ccm Stickstoff bei 23° und 762,9 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_5NO_2$:
C	65,29	—	65,31 p. Ct.
H	3,80	—	3,40 „
N	—	9,56	9,52 „

Gleichzeitig mit mir hatten auch die Herrn Hoogewerf und van Dorp[1] gleiche Versuche mit der Darstellung des Körpers von Kuhara angestellt und dieselben Resultate erzielt, wenn sie Phtalylchlorid, Ammoniak und verdünnte Salzsäure in der Kälte mischten.

Nach Angabe dieser Forscher schmilzt die Substanz zwischen 180—190° und wandelt sich dann in das gewöhnliche Phtalimid vom Schmelzpunkt 225—227° um.

Die erhaltene Substanz besitzt Säureeigenschaften, denn sie löst sich in wässriger Kaliumcarbonatlösung unter Entwickelung von Kohlensäure.

Auch Auger hat diese letztgenannte Eigenschaft seiner Substanz beobachtet, als er eine wässrige Suspension seiner Substanz mit Bariumcarbonat in der Kälte schüttelte. Doch glaubt er, dass dabei seine Verbindung zum geringen Theil in Phtalsäure übergegangen sei, welche etwas des Bariumcarbonats zersetzt hat und daher die Verbindung saurer erscheinen lässt, als sie es in Wirklichkeit ist. Diese saure Reaction berechtigt nun, die schon oben erwähnte Constitution für ein isomeres Phtalimid, nämlich die der Orthocyanbenzoesäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\C{=}N,\end{cases}$$

zuzulassen.

Eine ähnliche Formel zieht auch schon Auger bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid für das Phtaldiamid, nämlich:

$$C_6H_4\begin{cases}COONH_4\\C{\equiv}N,\end{cases}$$

in Betracht, doch hält er sie allerdings für sehr un-

[1] Rec. d. trav. chim. X. Anm. 10.

wahrscheinlich. Man kann nun annehmen, dass sich dieses Ammoniumsalz der o-Cyanbenzoesäure durch Salzsäure in o-Cyanbenzoesäure selbst und Ammonchlorid zerlegt. Uebrigens scheint sich die Constitution dieser Verbindung als Orthocyanbenzoesäure (nicht als Isophtalimid) nach gefälligen Privatmittheilungen der Herren Hoogewerff und van Dorp an Herrn Professor Liebermann durch weitere Versuche dieser Herren zu bestätigen. Es werden dadurch dann vielleicht die Beziehungen klar gelegt, in denen die noch unreine o-Cyanbenzoesäure Sandmeyer's[1] zu der vorliegenden Substanz steht.

Letztgenannter Forscher erhielt nämlich, indem er Anthranilsäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} COOH\ 1 \\ NH_2\ \ 2, \end{matrix}$$

mit Cyankupfer behandelte, ein Oel, welches er für rohe Orthocyanbenzonsäure hielt.

Leider gelang es nicht, dieselben zu isoliren, wohl aber erhielt er Phtalimid, welches sich Sandmeyer so entstanden denkt, wie es die folgende Gleichung verdeutlicht:

$C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ CN, \end{matrix}$ bildet durch successive Aufnahme und Ab-

(rohe Cyanbenzoesäure)

gabe von Wasser $C_6H_4 \begin{matrix} COOH \\ CONH_2, \end{matrix}$ die dann sogleich

(Phtalaminsäure)

$$C_6H_4 \begin{matrix} C=NH \\ O \\ C=O \end{matrix}$$ bildete.

(Phtalimid)

Dagegen ist es G. Müller[2] gelungen, durch An-

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 1498.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 1499.

wendung der Sandmeyer'schen Reaction auf o-Amidobenzoesäureäthylester

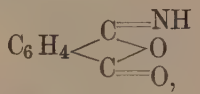
$$C_6H_4\begin{cases}NH_2 & 1\\ COOC_2H_5 & 2,\end{cases}$$

den Aethylester der o-Cyanbenzoesäure,

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2C_2H_5\\ C\equiv N,\end{cases}$$

darzustellen.

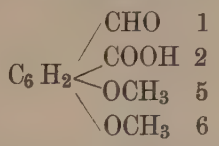
Eine sichere Feststellung der Constitutionen dieser Verbindungen wird erst durch den Beweiss, dass das bei 187° schmelzende Isomere in der That o-Cyanbenzoesäure ist, gegeben werden. In dem Falle würde nämlich auch diese Constitution des Phtalimids:



$$C_6H_4\begin{cases}C=NH\\ C=O\\ C=O,\end{cases}$$

mehr Berechtigung haben, da, wie Liebermann[1] bereits hervorgehoben hat, die Umwandlung der o-Cyanbenzoesäure zu Phtalimid sich am besten erklärt, wenn eine blose Verschiebung des Carboxylwasserstoffs an den o-Nitrilstickstoff stattfindet.

Es sind demnach nun bei der Phtalaldehydsäure und der correspondirenden Opiansäure, sowie bei der von Perkin[2] entdeckten Pseudopiansäure,



$$C_6H_2\begin{cases}CHO & 1\\ COOH & 2\\ OCH_3 & 5\\ OCH_3 & 6\end{cases}$$

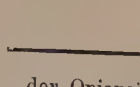
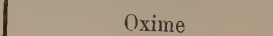
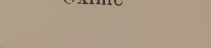
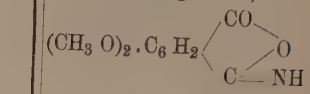
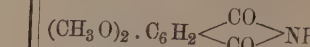
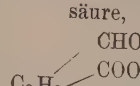
folgende Parallelreihen von Oximen und deren Anhydroproducten bekannt:

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2283.

[2] Journ. of the chem. Soc. 57, 1069.

	Oxime	Oximanhydride	-*o*Cyancarbonsäuren oder Isoimide	Dicarbonsäureimide
der Phtalaldehydsäure, $C_6H_4<^{COOH\ (1)}_{CHO\ (2)}$	$C_6H_4<^{COOH}_{CH=N.OH}$ (Racine). Schmp. 120°. Aus wässrigen Lösungen von Phtalaldehydsäure u. $NH_2OH.HCl$ bei Zimmertemperatur. Giebt beim Erhitzen Phtalimid.	$C_6H_4<^{CO-O}_{CH=N}$ (Allendorff). Schmp. 120°. Aus alkoholischen Lösungen von Phtalaldehydsäure und $NH_2OH.HCl$ bei Zimmertemperatur. Geht beim Erhitzen zuerst in *o*-Cyanbenzoesäure, dann in Phtalimid über.	*o*-Cyanbenzoesäure, $C_6H_4<^{COOH}_{C\equiv N}$. Schmp. 187°. Aus dem Oximanhydrid bei vorsichtigem Erhitzen (Allendorff). Lagert sich bei weiterem Erhitzen zu Phtalimid um. Entsteht auch, wie bereits mitgetheilt, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phtalylchlorid (Kuhara).	Phtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{C=NH}>O$ oder $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NH$. Schmp. 225—227°. Aus alkoholischen Lösungen von Phtalaldehydsäure und $NH_2OH.HCl$ in der Hitze, sowie durch directes Erhitzen der vorhergehenden Oximstufen. Ferner u. a. aus Phtalsäureanhydrid und Ammoniak.

	Oxime	Oximanhydride	*o*-Cyancarbonsäuren oder Isoimide	Dicarbonsäureimide
der Opiansäure, 	 (Perkin). Schmp. 82–83°. Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Opiansäure u. NH_2OH bei Zimmertemperatur. Geht beim Kochen der wässrigen Lösung in das Oximanhydrid, beim Erhitzen der trockenen Substanz in Hemipinimid über.	 (Lieberm a n n). Schmp. 114—115°. Aus alkoholischen Lösungen von Opiansäure und $NH_2OH.HCl$ bei Zimmertemperatur. Lagert sich beim Kochen der alkoholischen Lösung oder beim directen Erhitzen in Hemipinimid um.	—	Hemipinimid,  oder  Schmp. 228—230°. Aus alkoholischen Lösungen von Opiansäure und $NH_2OH.HCl$ in der Hitze (Lieberm a n n); durch directes Erhitzen der vorhergehenden Oximstufen, sowie (nach Perkin) des Pseudoopiansäureoxims. Ferner u. a. aus Hemipinsäure und Ammoniak.
der Pseudoopiansäure, 	(Perkin). Schmp. 124°. Aus wässrig-alkalischen Lösungen von Pseudoopiansäure und NH_2OH bei Zimmertemperatur. Giebt beim Erhitzen Hemipinimid.	—	—	

Ferner habe ich nun, an die Arbeit von A. Bistrzycki[1] über Opiansäurehydrazone anschliessend, die Einwirkung von symmetrischen und asymmetrischen Hydrazinen auf Phtalaldehydsäure untersucht. Zunächst gelangten die beiden am leichteten darstellbaren secundären Hydrazine, das unsymmetrische Diphenylhydrazin und das symmetrische Isomere, das Hydrazobenzol, zur Verwendung.

Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure.

$C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Das erforderliche unsymmetrische Diphenylhydrazinchlorhydrat wurde erhalten, indem man streng der Vorschrift Emil Fischer's[2] folgend Diphenylamin nitrosirte und das dabei entstandene Nitrosodiphenylamin educirte.

Die wässerige Lösung von 1,5 g Phtalaldehydsäure und 1,2 g krystallisirten Natriumacetals wurde mit der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung von 2,25 g Diphenylhydrazinchlorhydrat versetzt und, nachdem man zur besseren Lösung des Hydrazins eine Spur Salzsäure hinzugefügt hatte, kurze Zeit gekocht.

Es schied sich bald ein grüner, harziger Niederschlag aus. Löst man diesen in einer geringen Menge Eisessigs, filtrirt und lässt erkalten, so scheiden sich glänzend gelbe Krystallblättchen aus.

Sie wurden zur Analyse aus Benzol umkrystallisirt und bei 80° getrocknet.

0,1994 g Substanz gaben:

0,5531 g Kohlendioxyd und 0,0942 g Wasser.

0,2076 g gaben 16,1 ccm Stickstoff bei 21° und 754,65 mm Druck.

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2518.

[2] Liebig's Ann. d. Chem. 190, 174.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{16}N_2O_2$:
C	75,65	—	75,95 pCt.
H	5,25	—	5,06 „
N	—	8,81	8,86 „

Die neue Verbindung ist also aus je einem Molekül Phtalaldehydsäure und Diphenylhydrazin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

$$C_8H_6O_3 + C_{12}H_{12}N_2 + C_2H_3O_2Na$$
$$= C_{20}H_{16}N_2O_2 + H_2O + NaCl + C_2H_4O_2.$$

Da die Substanz in verdünnter, kalter Sodalösung löslich ist, ausserdem Salze bildet, so kann der Wasseraustritt nur zwischen der Aldehydgruppe und dem Hydrazin erfolgt sein. Es kommt der Verbindung also die Formel zu:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH=N-N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases}$$

Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in glänzenden, gelben, abgestumpften Prismen, die bei 187° schmelzen. Sie ist leicht lösslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe.

Das Calciumsalz,

$(C_{20}H_{15}N_2O_2)_2Ca$,

erhält man als gelben Niederschlag, wenn zur schwach ammoniakalischen Säurelösung wässrige Chlorcalciumlösung gesetzt wird.

0,546 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht 0,1046 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{20}H_{15}N_2O_2)_2Ca$:
Ca 5,64	5,97 pCt.

Den Aethylester der Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure hoffte ich dadurch zu erhalten, dass ich Phtalaldehydsäureaethylester und Diphenylhydrazonchlorhydrat auf einander wirken liess.

Aber weder die in der Wärme, noch die bei der Zimmertemperatur sich abscheidenden Krystalle stellten den gesuchten Ester vor. Vielmehr entstand die Säure selbst, indem bei der Reaction Alkohol austrat:

$$C_6H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\CHO\end{cases} + H_2N-N(C_6H_5)_2$$

$$= C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH=N-N(C_6H_5)_2\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Phtalidylhydrazobenzol.

$C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Das hier angewandte Hydrazobenzol wurde nach der Methode von Alexejew[1] dargestellt durch Reduction von Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung, und zwar wurde genau nach den Angaben von A. Bistrzyki[2] verfahren.

Zu einer im Wasserbade auf 75° erwärmten Mischung von 50 g Nitrobenzol, 250 g Alkohol (90 Gewichtsprocente) und 45 g Natronlauge ($\alpha = 1{,}34$) wird Zinkstaub allmälig, unter Umschütteln, in sehr kleinen Antheilen so lange zugesetzt, bis die oft ziemlich heftige Reaction beginnt, die man nöthigenfalls durch Kühlen des Gefässes mässigt.

Ist dieselbe vorüber, so erwärmt man wieder und trägt weiter Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist.

Die alkoholische Lösung wird nun noch heiss schnell abgesaugt, das Filtrat abgekühlt und das ausfallende Hydrazobenzol sofort abgesaugt, mit verdünntem Alkohol etwas ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

---

[1] Zeitschrift für Chem. 1868, 497.

[2] S. dessen Dissertation, Berlin 1892.

Mit den alkoholischen Mutterlaugen wird der Zinkstaub, welcher noch reichliche Menge Hydrazobenzol enthält, mindestens 2mal ausgekocht und die erhaltene Lösung, wie oben angegeben, verarbeitet.

Das so gewonnene Product enthält bisweilen noch eine Spur Asche, von der es indessen durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser befreit werden kann. —

Giesst man heisse, concentrirte Lösungen von einem Molekül (1,5 g) Hydrazobenzol und einem Molekül (1,5 g) Phtalaldehydsäure zusammen und kocht kurze Zeit, so scheiden sich nach dem Erkalten weisse Krystalle ab. Man krystallisirt sie aus vielem kochenden absoluten Alkohol um. Der Körper, den ich analog dem Opianylhydrazobenzol Bistrzyki's Phtalidylhydrabenzol nenne, scheidet sich in prachtvoll glänzenden Nadeln aus.

Bei der Analyse gaben 0,1824 g der bei 80° getrockneten Substanz 0,570 g Kohlendioxyd und 0,0866 g Wasser.

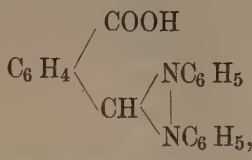
0,1830 g derselben Substanz gaben 14,00 ccm N bei 18,5° und 760 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{16}N_2O_2$:
C	75,81	—	75,95 pCt.
H	5,28	—	5,06 „
N	—	8,85	8,86 „

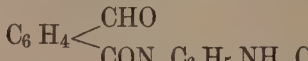
Erhitzt man die Substanz im Capillarrohr, so röthet sie sich bei 150° und schmilzt bei 202—203°. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe. Auch hier ist das Condensationsproduct unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden.

$$C_6H_6O_3 + C_{12}H_{12}N_2 = H_2O + C_{20}H_{16}N_2O_2.$$

Die nächstliegende Formel,



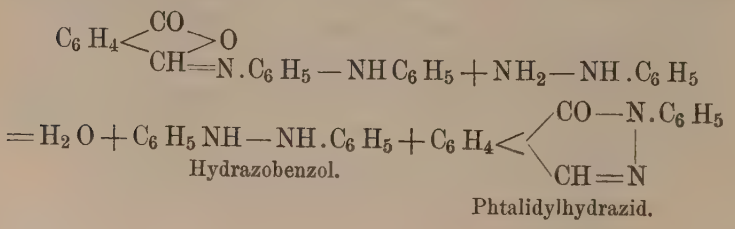
kann dem Körper nicht zukommen, da eine Verbindung von dieser Constitution in Alkalien löslich sein sollte, die obige Verbindung aber unlöslich ist und keine Salze bildet. Ebensowenig kann sie die Formel,



besitzen, da dann die Aldehydgruppe gegen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren sollte. Doch war auch hier, wie beim Opianylhydrazobenzol Bistrzycki's eine derartige Einwirkung nicht bemerkbar.

Hydroxylamin reagirte überhaupt nicht auf Phtalidylhydrazobenzol. Phenylhydrazin wirkt zwar auf die Verbindung ein, jedoch unter Abspaltung von Hydrazobenzol. Löst man nämlich 3 g der erhaltenen Substanz in Alkohol, setzt 10 g Phenylhydrazin hinzu, kocht längere Zeit und dampft die Lösung zu zwei Drittel ein, so scheiden sich in der Kälte darauf Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisirt und als Hydrazobenzol erkannt wurden, wie durch den genauen Schmelzpunkt (131°) und die Ueberführung durch Salzsäure in Benzidin bewiesen wurde.

Der Hydrazobenzolrest war also durch den Phenylhydrazinrest verdrängt worden. Der Vorgang erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:



Dass nun das Hydrazobenzol auch in diesem Falle nicht etwa durch die Wirkung der Säure in Benzidin übergeführt wird, wie das Stern[1] bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Hydrazobenzol beobachtet hat, beweist das unten beschriebene Product aus Benzidin und Phtalaldehydsäure, welches sich vom Phtalidylhydrazobenzol durchaus unterscheidet.

Man ist daher wohl berechtigt, das Phtalidylhydrazobenzol analog dem Opianylhydrazobenzol als Derivat der desmotropen Form der Phtalaldehydsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH = OH \end{matrix} > O$$

aufzufassen und ihm die schon oben einmal erwähnte Formel beizulegen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CH - N \cdot C_6H_5 - NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} > O.$$

Benzidylphtalaldehydsäure.

$C_{28}H_{20}N_2O_4$.

Die filtrirten, wässrigen Lösungen zweier Moleküle (2 g) Phtalaldehydsäure und eines Moleküls (1,2 g) Benzidin, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren des käuflichen, rohen Benzidin in absolutem Alkohol vollkommen rein erhalten wurde, wurden mit einander gemischt. Es entsteht sofort ein pulvriger Niederschlag, welcher, da er sich nicht gut umkrystallisiren lässt, zur Reinigung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde.

0,2026 g der bei 80° getrockneten Substanz gaben 0,5554 g Kohlendioxyd und 0,0854 g Wasser.

0,2226 g derselben Substanz gaben 12,2 ccm N bei 21° und 755 mm Druck.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{28}H_{20}N_2O_4$:
C	74,76	—	75,00 pCt.
H	4,68	—	4,46 „
N	—	6,23	6,25 „

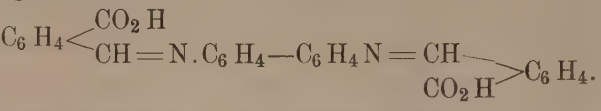
[1] Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 379.

Die neue Verbindung ist unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden.

$$2\,C_8H_6O_3 + C_{12}H_{12}N_2 = 2\,H_2O + C_{28}H_{20}N_2O_4.$$

Die Benzidylphtalaldehydsäure zersetzt sich bei 290°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, sie löst sich dagegen in heissem Nitrobenzol, aus dem sie unverändert aber gelbbraun gefärbt ausfällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die bald braunroth wird. In kalter Sodalösung ist die Verbindung leicht löslich, ebenso in kalten, verdünnten Aetzkalien, aus welchen sie mit verdünnter Essigsäure unverändert ausfällt. In Folge ihrer Säurenatur kann man ihr folgende Constitution zuschreiben:



Die ammoniakalische Lösung der Säure, mit Calciumchlorid versetzt, bildet das Calciumsalz. Kocht man dieses mit Wasser, so spaltet sich Benzidin ab.

Zum Nachweis wurde die gekochte, wässrige Salzlösung nach dem Erkalten filtrirt, und der auf dem Filter bleibende Rückstand getrocknet.

Löst man diesen in sehr verdünnter Salzsäure und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so entsteht Benzidinsulfat, welches in kochendem Wasser unlöslich ist.

Die Calciumbestimmung des Salzes gelang mir nicht, da es sich schon beim Trocknen verändert.

Um zu sehen, wie sich andere secundäre Hydrazine gegen Phtalaldehydsäure verhalten, wurde das as-Methylphenylhydrazin mit derselben in Reaction gebracht.

Methylphenylhydrazonphtalaldehydsäure.

$$C_{15}.H_{14}N_2O_2.$$

Das Methylphenylhydrazin wurde erhalten, indem man, der Vorschrift Emil Fischer's[1] folgend, Methylanilin

[1] Liebig's Ann. d. Chem. 190, 152.

nitrosirte und das dabei entstandene Nitrosomethylanilin reducirte.

Kocht man die concentrirten, heissen, alkoholischen Lösungen gleich vieler Moleküle Phtalaldehydsäure und Methylphenylhydrazin kurze Zeit, so scheiden sich nach dem Erkalten hellgelbe Krystalle ab.

Die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde zur Analyse in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt.

0,1995 g der bei 80° getrockneten Substanz gaben 0,5178 g Kohlenoxyd und 0,1016 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:
C 70,79	70,87 p. Ct.
H 5,66	5,51 „

Die Verbindung schmilzt bei 167°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und verdünntem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Toluol Chloroform, Aether und Aceton. Der Körper ist unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden, er besitzt Säurecharakter und demnach folgende Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CHO\end{cases} + H_2N-N\begin{cases}C_6H_5\\CH_3\end{cases} = H_2O$$

$$+ C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH=N-N\end{cases}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure.

Um zu prüfen, ob auch andere secundäre symmetrische Hydrazine auf Phtalaldehydsäure in der gleichen merkwürdigen Weise wie das Hydrazobenzol reagiren, wurde das Allylphenylhydrazin, welches E. Fischer und Knövenagel[1] aus Allylbromid und Phenylhydrazin gewonnen hatten und welchem diese Forscher die symmetrische Constitution zuschrieben, in den Kreis der Untersuchung gezogen.

[1] Liebigs Ann. d. Chem. 239, 204.

Dabei war mir leider eine Arbeit von A. Michaelis[1] und C. Claessen entgangen, worauf Herr Professor Michaelis mich später aufmerksam zu machen die Güte hatte. Die letztgenannten Forscher hatten nämlich nachgewiesen, dass das Allylphenylhydrazin von E. Fischer und Knövenagel kein einheitlicher Körper sei, sondern zu zwei Drittel aus dem unsymmetrischen Isomeren bestehe. Das Condensationsproduct, welches ich aus Phtalaldehydsäure und dem Allylphenylhydrazin von E. Fischer und Knövenagel in reichlicher Menge erhielt, war demnach sehr wahrscheinlich nicht ein Derivat des symmetrischen Allylphenylhydrazins, als welches ich es in meiner Mittheilung[2] in dem Bericht d. D. chem. Ges. angesprochen hatte, sondern ein Abkömmling des unsymmetrischen Isomeren.

Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit, als ich Phtalaldehydsäure mit einem im Laboratorium des Herrn Professor Michaelis dargestellten, absolut reinen, unsymmetrischen Allylphenylhydrazin condensirte.

Ich erhielt dabei nämlich einen Körper, der sich in allen Punkten als identisch mit der Verbindung erwies, die ich aus dem Allylphenylhydrazin von Fischer und Knövenagel dargestellt hatte.

Die Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure wurde in folgender Weise erhalten:

Mischt man die heissen, concentrirten, alkoholischen Lösungen gleich vieler Moleküle Phtalaldehydsäure (2 g) und as-Allylphenylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!N - NH_2,$$

mit einander und kocht kurze Zeit, so scheiden sich nach dem Abkühlen glänzende, gelbe Krystalle ab, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analysen I und II rühren von einer Substanzprobe her, die aus dem

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XXII, 2233.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. XXIV, 2352.

Allylphenylhydrazin von Fischer und Knövenagel dargestellt war, während die Substanz der Analyse III aus ganz reinem asymmetrischen Allylphenylhydrazin erhalten worden war.

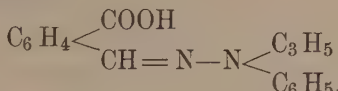
I. 0,1988 g Substanz, bei 80° getrocknet, gaben 0,5310 g Kohlendioxyd und 0,1072 g Wasser.

II. 0,2022 g gaben bei 17° und 748 mm Druck 17,6 ccm Stickstoff.

III. 0,1900 g Substanz gaben 0,5064 g Kohlendioxyd und 0,1046 g Wasser.

	Gefunden:			Berechnet für
	I	II	III	$C_{17}H_{16}N_2O_2$:
C	72,85	—	72,69	72,86 p. Ct.
H	5,99	—	6,12	5,71 „
N	—	10,13	—	10,00 „

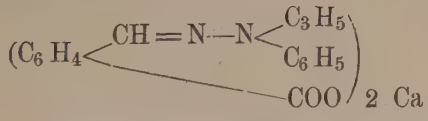
Die Verbindung ist unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden und hat, da sie sich in verdünnten wässrigen Lösungen der Alkalicarbonate leicht löst, folgende Constitution:



Die Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkt 160°.

Sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit leichter Rothfärbung.

Das Calciumsalz



fällt aus der ammoniakalischen Säurelösung auf Zusatz von Calciumchlorid.

Es ergaben 0,7810 g des getrockneten Salzes mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht

0,173 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{15}N_2O_2)_2Ca$:
Ca 6,51	6,69 p. Ct.

Es gelang mir auch hier nicht, den Aethylester der Säure darzustellen.

Acetylphenylhydrazonphtalaldehydsäure.

$C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Das s-Acetylphenylhydrazin $C_6H_5N_2H_2C_2H_3O$ wird beim Vermischen gleich vieler Moleküle Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid erhalten.

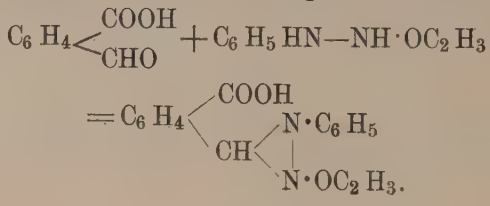
Aequimolekulare Mengen von Phtalaldehydsäure und dem symmetrischen Acetylphenylhydrazin werden in sehr wenig absolutem Alkohol gelöst und kurze Zeit gekocht. Erst nach längerem Stehen und nur aus concentrirter Lösung scheidet sich ein weisser, krystallisirter Niederschlag ab, der aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Es gaben 0,2007 g der bei 80° getrockneten Substanz: 0,5028 g Kohlendioxyd und 0,0950 g Wasser.

0,2001 g derselben Substanz gaben 17,25 ccm N bei 19,5° und 745,9 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{16}H_{14}N_2O_3$:
C 68,32	—	68,08 p. Ct.
H 5,23	—	4,96 „
N —	9,92	9,93 „

Die Verbindung ist also unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden und besitzt folgende Formel:



Die Acetylphenylhydrazonphtalaldehydsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in körnigen Krystallen und schmilzt bei 191°.

Sie ist fast unlöslich in Aether und Ligroin, ziemlich löslich in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter schwacher Gelbfärbung.

In verdünnten Lösungen der Alkalien und Alkalicarbonate löst sich die Verbindung zwar nur langsam, doch in beträchtlicher Menge. Es kommt dieses vermuthlich daher, dass die Substanz von der wässrigen Lösung nicht benetzt wird. Die Lösung geht dagegen auf Zusatz einer Spur Alkohol schnell von Statten.

Aus den Betrachtungen an der Opian- und Phtalaldehydsäure ergiebt sich also, dass die Reactionen der substituirten Hydrazine auf o-Aldehydocarbonsäuren in verschiedener Richtung verlaufen. Das Phenylhydrazin selbst $RHN-NH_2$ reagirt auf diese Säuren unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser und Inanspruchnahme der Aldehyd- sowie der Säuregruppe. Dabei bildet sich ein neuer Ring, z. B. bei Einwirkung von $RHN-NH_2$ auf Phtalaldehydsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CHO \end{cases}$$

entsteht:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO=N.R \\ \quad\quad | \\ CH=N. \end{cases}$$

Die secundären, unsymmetrischen Hydrazine $RRN-NH_2$ wirken auf die genannten Säuren nur unter Abspaltung eines Moleküls Wasser ein, bei dessen Bildung allein die Aldehydgruppe betheiligt ist.

Die entstehenden Verbindungen sind Säuren; dagegen entsteht ein neuer Ring nicht.

Bei der Einwirkung von RR^1N-NH_2 auf Phtalaldehydsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CHO\end{matrix}$$

bildet sich z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH=N-N<\begin{matrix}R\\R.\end{matrix}\end{matrix}$$

Die secundären, symmetrischen Hydrazine RHN — NHR liefern dagegen mit Aldehydobenzoesäuren keine Säuren, sondern neutrale Producte, indem sie auf die desmotrope Form der Säure wirken; so giebt das Hydrazobenzol eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}>\begin{matrix}O\\N.C_6H_5-NH.C_6H_5.\end{matrix}$$

Substituirte Hydrazine, welche einen Kohlenwasserstoffrest und eine Säuregruppe enthalten, wie das Acetylphenylhydrazin, reagiren mit o-Aldehydobenzoesäuren unter Bildung von Producten, welche den Hydrazoinen von Cornelius und Homolka[1] vergleichbar sind, z. B.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CH<\begin{matrix}N.C_6H_5\\N.OC_2H_3.\end{matrix}\end{matrix}$$

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. XIX. 2239, sowie D. R. P. 39944 v. 7. Aug. 1886.

Vorliegende Arbeit, welche in dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt wurde, habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. A. Bistrzycki unternommen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. A. Bistrzycki für seine Anregung und liebenswürdige Unterstützung, sowie Herrn Professor Liebermann für das meinen Studien in reichstem Masse geschenkte Interesse herzlich zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Otto Wilhelm Augustin Allendorff, bin geboren am 24. Juni 1868 zu Gross-Salze und ev. Confession. Meine Eltern sind Otto Allendorff und Anna, geb. Krahmer-Möllenberg. Nachdem ich die Realschule zu Schönebeck a./E. bis Tertia besucht hatte, wurde ich in die Untertertia des Kgl. Domgymnasiums zu Magdeburg aufgenommen, welches ich Ostern 1887 mit dem Zeugniss der Reife verliess.

In Freiburg, auf der polytechnischen Hochschule zu Charlottenburg und in Rostock widmete ich mich dem Studium der Chemie, der Physik und der Botanik.

Mit grossem Interesse hörte ich die Vorlesungen der Herren Professoren: Baumann, Falkenberg, Liebermann, Matthiessen, Michaelis, Oltmanns, Sell und Willgerodt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, obengenannten Herren an dieser Stelle bestens zu danken.